

BEST AVAILABLE COPY



(2,000円)

昭和48年12月11日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称
センイキヨウカ
ガラス繊維強化ポリアセタール樹脂
2. 発明者
山田 幸三郎
山田 幸三郎
旭化成工業株式会社内 鈴木 勇 (他3名)
3. 特許出願人
(他3名)

530-00

大阪市北区堂島浜通1丁目2番地ノ1
(003) 旭化成工業株式会社
取締役社長 宮崎 輝

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 願書 1通

特許庁
48.1.11
上記に関する書類送付等一切の御連絡は下記にお願ひ致します。二階
〒100 東京都千代田区有楽町1-12
旭化成工業株式会社 特許部

① 日本国特許庁
公開特許公報

- ① 特開昭 49-98458
- ④ 公開日 昭49.(1974)9.18
- ② 特願昭 48-5535
- ② 出願日 昭48.(1973)1.11
- 審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

② 日本分類

7188 45

250D11

6692 48

250A211.11

7342 45

250D62

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維強化ポリアセタール樹脂

2. 特許請求の範囲

全組成比にして40重量%以下のフェノキシ樹脂、全組成比にして5～40重量%のガラス繊維およびポリアセタール樹脂とからなるガラス繊維強化ポリアセタール樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス繊維強化ポリアセタール樹脂に関するもので、すぐれた機械的強度を有し、成形収縮率が小さく表面の白度、耐熱変色性の改善されたガラス繊維強化ポリアセタール樹脂を提供するにある。

従来、ガラス繊維を樹脂中に混合し、機械的性質、熱的性質などの実用的性質を向上させる方法は、熱硬化性樹脂をはじめ、熱可塑性樹脂の大多数において試みられ、すぐれた性能を賦与しうるものもあることはすでに公知であり、その組成または製造方法に関して多くの特許が提出され、製

品としても使用されている。しかし、その内容を詳細に検討してみると、樹脂の種類によつてその挙動は大巾に異なっている。ことにポリアセタール樹脂は、特公昭41-2083J号、ベルギー特許678859号にある如く、ガラス繊維による機械的強度の向上がみられず、むしろ低下する樹脂の部類に属する。

本発明者らは、かかる事情から、ポリアセタール樹脂のすぐれたガラス強化を目的として鋭意研究した結果、ガラス繊維およびフェノキシ樹脂をポリアセタール樹脂に混合して得られるガラス繊維強化ポリアセタール樹脂によつてこの目的が達成できることを見出した。

本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂は、単にポリアセタール樹脂にガラス繊維を混入したものと比較して、機械的強度はもとより、耐熱変形温度、成形収縮性、色調および耐熱性などに好ましい効果をもたらす。ポリアセタール樹脂の機能性を飛躍的に向上させることが出来る。

本発明は、ガラス繊維をポリアセタール樹脂に

添加するときにはフェノキシ樹脂を混合することによって得られる。

本発明によれば、従来ポリアセタール樹脂にガラス繊維を混入することによって向上しなかつた機械的強度を、向上させることが可能であり、また熱変形温度が低く、淡黄色で透明なフェノキシ樹脂を混入するにもかかわらず、高い熱変形温度を保持し白度及び耐熱変色が著しく改善される。また、本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂は、成形収縮率が著しく低く、ガラス繊維を多量に混入した場合でも成形性の悪化が少く、エンジニアリングプラスチックとしてきわめて好ましいものである。このような効果は、単にガラス強化ポリアセタールおよびフェノキシ樹脂のそれぞれの性質から推察することは不可能であり、これは従来知られていなかった新規な知見である。さらにまた、本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂は、加熱溶融した場合の熱分解によるガス発生が少いという一層好ましい特徴をも有する。たとえば、ポリオキシメチレン 80 重量多とガラ

90~200℃の温度で単に混合するか、ガラス繊維の表面をフェノキシ樹脂で被覆した後、ポリアセタール樹脂と(1)の方法と同様に混合する。(3)の場合は、フェノキシ樹脂とポリアセタール樹脂を170~230℃の加熱下にニーダー、エクストルuderなどで単に混合した後ガラス繊維を(1)の方法と同様に混合することができる。

本発明の効果は、混入されるガラス繊維の量またはフェノキシ樹脂の量によって変ってくるが、成るべきことには、フェノキシ樹脂の量が、成形物の1重量多以下といふごく少量でも40重量多程度の多量でも有効であることである。このことは、従来水の常識では、とうてい推察できるものでなく、ガラス繊維とポリアセタールの中間に介在するフェノキシ樹脂の界面の接着性、および特殊な挙動にもとづくものと思われる。

本発明におけるポリアセタール樹脂とは、ポリオキシメチレンおよびその共重合体、またはこれらに末端安定化処理をしたものをさし、さらに種々の添加剤を含有せしめたものも有効に使用しう

特開昭49-98458 (2)

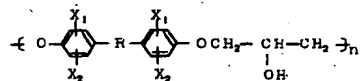
ス繊維20重量多をブレンドしたものと、本発明のポリオキシメチレン75重量多とガラス繊維20重量多、およびフェノキシ樹脂5多よりなる組成物を220℃の空气中に70分間放置した場合の重量減は前者が2.89多であるのに対し、後者は1.1多にすぎない。

本発明のガラス繊維強化ポリアセタール樹脂をつくるには、(1)単にガラス繊維、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂を混合する方法、(2)ガラス繊維とフェノキシ樹脂の混合体をポリアセタール樹脂に混合する方法、(3)フェノキシ樹脂とポリアセタール樹脂の混合体にガラス繊維を混合する方法のいずれでもよい。

混合方法は(1)の場合は、ポリアセタール樹脂、フェノキシ樹脂及びガラス繊維をドライブレンドした後、各成分を強く混ぜる適当な装置(たとえば、ニーダー、エクストルuderなど)で、好ましくは170~230℃の温度で単に混合するだけでよい。(2)の場合は、ガラス繊維とフェノキシ樹脂をエクストルuder、またはニーダーなどで、ノ

る。

本発明にいうフェノキシ樹脂とは二価フェノールとエピクロロヒドリンより得られる分子量1000~100,000の熱可塑性樹脂で、その構造は



(但し、X₁, X₂は、水素またはハロゲン、Rはメチレン、エチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、SO₂など、またはRなしにベンゼン環が直結する。)

で、エポキシ樹脂に似ているが、次の点で異なり、独立したユニークな樹脂として分類されているものである。

- 1) フェノキシ樹脂の末端は反応性に富むエポキシ基を含まないので、熱に対して安定であり貯蔵安定性もよい。
- 2) フェノキシ樹脂の分子量は一般に高く、通常のエポキシ樹脂が、約340~3000程度であるのに対し、フェノキシ樹脂は通常約30,000~50,000であり、さらに、低分子量にも高

特開昭49-98458 (3)

分り難くもすることができ、硬くて延性に富む。

その他、黒色性、透明性、残留酸媒がないなどの点ですぐれている。ここで、二価フェノールとして、たとえば、ビスフェノールA、ジクロルビスフェノールA、テトラクロルビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど、またはその混合体である。

本発明のガラス繊維とは、未処理のガラス繊維、あるいは市販されている、一般にアミノシラン処理、エポキシシラン処理などを施したものでも使用できる。このガラス繊維の量は全組成物の5~40重量多、好ましくは10~30重量多が適当である。ガラス繊維の形態は長繊維または短繊維いずれでも良い。

最終製品中におけるガラス繊維の長さは直径が8μの場合、40~1000μが良好な結果を与える。40μより短いと機械的強度の向上があまり見られず、1000μより長い場合には不均一混合となりやすく製品の外観をそこなりと共に流動性が悪

化し、成形不能または製品不良の原因となる。

本発明の効果を明白にするために、さらに具体的に、各組成比、混合方法などについて説明する。

まず、混合方法については、たとえば、ポリアセタール樹脂（ポリアセタールホモポリマー（MI=1.4））7.0重量多、ガラス繊維2.0重量多、フェノキシ樹脂1.0重量多をブレンダーで混練したのち、プランジヤー型射出成形機により、シリンダー温度200℃、金型温度80℃で試験片を作製し、他方組成比は同一であるが、あらかじめフェノキシ樹脂を被覆したガラス繊維とポリアセタール樹脂をブレンダーで混練し、同様な条件で成形を行つて試験片を作製した。比較のためポリアセタール樹脂（8.0重量多）とガラス繊維（2.0重量多）のみをブレンダーで混練し同様な条件で成形を行つた。これらの試験片について引張試験（ASTMD-638）および曲げ試験（ASTMD-790）を行なつたところ、才1表に示す結果を得た。この結果から本発明の樹脂による効果は明白である。

才 1 表

	ポリアセタール樹脂と ガラス繊維を単に混練		本発明の樹脂 被覆被混練 単に混練	
引張降伏強度	650		820	780
曲げ弾性率	57000		67000	64000

このようにポリアセタール樹脂を単にガラス繊維と混合するだけでは物性の改良は全くできない。

本発明では、従来法と異なりフェノキシ樹脂を添加混合することによつて機械的強度の向上、成形収縮率の減少、成形物の色調の改善など従来法では得られない性能が賦与される。

次にフェノキシ樹脂の量を変えた場合の影響を説明する。

ガラス繊維の量は2.8重量多の一定とするフェノキシ樹脂とポリアセタール樹脂を加熱混練したのち、ガラス繊維を加熱混練し、プランジヤー型射出成形機でシリンダー温度205℃、金型温度90℃の条件で試験片を作り物性を測定した。結果を才2表に示す。

才 2 表

フェノキシ樹脂 重量多	ポリアセタール 重量多	ガラス繊維 重量多	引張降伏強度 kg	熱変形温度 ℃
0.1	71.9	2.8	710	162
5	67	"	820	161
10	62	"	850	161
19	53	"	830	158
28	44	"	800	144
41	31	"	740	132
48	24	"	640	125

なお、フェノキシ樹脂を5重量多以上含むものは成形収縮率が0.4%以下となり、従来のガラス強化ポリアセタール樹脂より著しく改善された。引張降伏強度はいずれもフェノキシ樹脂を混入しないものより高く、とくにフェノキシ樹脂量5~30重量多において高い。一方熱変形温度はフェノキシ樹脂の量と共に低下する傾向にあるが、大巾な低下はなく、フェノキシ樹脂量40重量多までは十分実用的である。また、フェノキシ樹脂の

量がごく少量になつても、単にガラス繊維とポリ
アセタールを混合したものに比べれば格段すぐれ
ていることが明らかである。

次にフェノキシ樹脂量を15重量%とし、ガラ
ス繊維の量を1〜50.3重量%とした場合の結果
を表3に示す。

表 3

ガラス繊維 重量%	ポリアセタール 重量%	フェノキシ樹脂 重量%	引張降伏強度 %	熱変形温度 ℃
1	84	15	670	105
5.3	79.7	"	700	115
9.9	75.1	"	770	140
20.4	64.6	"	820	159
29.2	54.8	"	850	162
40.8	44.2	"	700	162
50.3	34.7	"	成型不良	

以上の結果から、ガラス繊維の量は5〜40重
量%が好結果をもたらす。5重量%より少ないと
本発明の特徴である機械的強度の向上がなく、熱

しきわめて好ましい値を示した。

実施例 2

主鎖中にエチレンオキサイド連鎖約2.5%を含
むポリアセタールコポリマー(MI=15)を用い
て実施例1と同一のフェノキシ樹脂およびガラ
ス繊維を用い、次の実験を行つた。フェノキシ樹脂
10部、ガラス繊維30部とポリアセタールコポ
リマー70部を混練し実施例1と同様に成型した。
試験片中のガラス繊維の長さは平均0.29mmであ
り、引張降伏強度は800%、熱変形温度(264
psi) 170℃で、成形収縮率は0.4%を示し、
220℃において空気中に70分間放置した場合
の熱分解による減量は1.66%であり、フェノキ
シ樹脂のない場合の2.95%より著しく減少した。

実施例 3

実施例1の組成物の小板につき、白度計(日本
電産)によりプレート色調(L:数値が大きくな
るほど白度が高い。DL:数値が大きくなるほど黄
味が高い)と熱処理(150℃、40hr 放置)
後のプレート色調を表4に示す。

特開昭49-98458 (4)

変形温度も実用上不十分である。

以下、実施例によつて、より詳細に説明する。
実施例中の部とは重量部を示す。

実施例 1

ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから作
つたフェノキシ樹脂(分子量約30,000)10部
をメチルエチルケトン30部に溶解し、その中に
単糸直径10μのガラスストランドを通過させて、
ガラス表面にフェノキシ樹脂を被覆する。乾燥後
のフェノキシ樹脂の付着量はガラス繊維10部に
対しフェノキシ樹脂3.1部であつた。このフェノ
キシ樹脂被覆ガラス繊維60部とポリアセタール
ホモポリマー(MI=14)180部を200℃に加
熱したブレンダーで3分間混練し、プランジャー
型射出成型機を用い、シリンダー温度205℃、
金型温度90℃の条件で成形し、試験片とした。
この試験片中のガラス繊維長は約0.32mmであ
り、引張降伏強度は820%、熱変形温度(264
psi)は168℃を示した。金型寸法と成形物の
寸法より求めた成形収縮率は0.4%となり、実用

表 4

	実施例1の組成	ポリアセタール樹 脂とOPの組成
プレート色調 L	85.5	75.0
熱処理後プレート色調 L	84.2	70.0
プレート色調 DL	4.8	8.9
熱処理後プレート色調 DL	8.1	12.3

特許出願人 旭化成工業株式会社

5 前記以外の発明者

トラスヤシクシオドリ
岡山県倉敷市舟着3丁目1番1
トナヒカセイロウギョウ
船越工芸株式会社内

イシノ シン イチ
石田 健 一

上

タカハシ トシオ
高見 利男

上

ツナグサ イケウ
津又 一雄

BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.